

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L10: Entry 1 of 1

File: JPAB

Aug 15, 1995

PUB-NO: [JP407215782A](#)

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07215782 A

TITLE: CORROSION RESISTANT INSULATING COATING METHOD FOR SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT

PUBN-DATE: August 15, 1995

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAKO, KOJI

OKUMURA, TOSHIO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOKAI KONETSU KOGYO CO LTD

APPL-NO: JP06039031

APPL-DATE: January 31, 1994

INT-CL (IPC): [C04 B 41/87](#); [H05 B 3/14](#)

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a method for coating a silicon carbide heating element by which high insulating property as well as high corrosion resistance is imparted.

CONSTITUTION: The heating part and/or ends of a silicon carbide heating element are coated with a powdery mixture of 55-95wt.% zircon ( $ZrSiO_4$ ) with 5-45wt.% alumina ( $Al_2O_3$ ) in 100-2,000 $\mu m$  thickness and the mixture is baked at 1,100-1,350°C to form a coating having the corrosion resistance and insulating property of zircon and the high temp. stability of alumina. The adhesive property of the coating can be improved by heat-treating the heating element in an oxidizing atmosphere before coating.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the anticorrosion insulation coating approach of the silicon carbide heating element used for a metal fusion furnace, a glass fusion furnace, and a ceramic firing furnace about the anticorrosion insulation coating approach of a silicon carbide heating element.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the silicon carbide heating element is widely used at the elevated temperature 1000 degrees C or more. This is because the high temperature oxidation stability and chemical stability of silicon carbide are excellent. Especially about high temperature oxidation stability, it originates in the oxide film on the front face of silicon carbide. That is, the oxide film generated on the front face by  $\text{SiC} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$  turns into a self-protective coat, and controls oxidation beyond it. However, when using it for a metal fusion furnace, a glass fusion furnace, a ceramic firing furnace, etc., the protective coat of metallic fumes, an alkali, etc. which are generated from a heated object, and the above-mentioned front face will react, and the life of a silicon carbide heating element will become extremely short. In order to protect a silicon carbide heating element from the former, corrosion-resistant coating on the front face of a heating element is proposed variously. For example, there are an approach of applying ceramic powder other than silicon carbide, for example, silicification molybdenum, an alumina, a zirconia, glass, etc. to a silicon carbide heating element front face and the approach of forming the precise silicon carbide film in a silicon carbide heating element front face with a CVD method. Moreover, in order to use positively the self-protective coat on the front face of silicon carbide, how to enlarge [ to heat-treat before actually using it, and ] thickness of a self-protective coat is also learned. However, it reacts with internal insulation, the electric insulation of internal insulation falls, and metallic fumes, an alkali, etc. which are generated from a heated object cause the breakage accident of the silicon carbide heating element by short circuit. When the worst, it results not only in a silicon carbide heating element but in the burning accident of a power-source facility. Therefore, insulation is required of corrosion-resistant coating of the silicon carbide heating element used for a metal fusion furnace, a glass fusion furnace, a ceramic firing furnace, etc. with the corrosion resistance over metallic fumes, an alkali, etc. However, corrosion resistance is not only inadequate, but insulation was not taken into consideration with the above-mentioned conventional technique. Insulation is expressed with the specific resistance x thickness of insulating = coating matter here. Also at the lowest, 100 micrometers or more especially of thickness are required. For example, the silicon carbide by CVD, silicification molybdenum, glass, and the self-protective coat by heat treatment have low specific resistance, and there is almost no insulation. Moreover, although an alumina and a zirconia are originally insulating matter, since coefficient of thermal expansion with silicon carbide differs greatly, thickness of a coating layer 100 micrometers or more required in order to secure insulation enough cannot be taken. Therefore, it was not able to be said that insulation was high. Furthermore, it cannot be said that the corrosion resistance over metallic fumes, an alkali, etc. which are generated from a heated object is also enough. The various conventional coating materials or the corrosion resistance of a protective coat, specific resistance, thickness, and a judgment result are shown in Table 1.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention cancels the trouble of the conventional technique and is to offer the coating approach of the silicon carbide heating element which added high insulation with high corrosion resistance.

[0004]

[Means for Solving the Problem] namely, the anticorrosion insulation coating approach concerning this invention -- the exoergic section of a silicon carbide heating element -- and -- or an edge -- 55 - 95 % of the weight ( $\text{ZrSiO}_4$ ) of zircon, and an alumina (100-2000 micrometers of mixed powder which consists of a presentation of 20-35 - 45 % of the weight of aluminum are applied, and characterized by the ability to be burned at 1100-1350 degrees C.) Furthermore, it is desirable to heat-treat a silicon carbide heating element in an oxidizing atmosphere, before applying the above-mentioned mixed powder, and to form a 5-50-micrometer oxide film in a silicon carbide particle front face.

[0005]

[Function] This invention is explained to a detail. Wettability of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) with a metal is low, and it is the ingredient which has been used for metal industry, such as a metal ladle, from the former and which was very excellent. Moreover, the corrosion resistance over an alkali etc. is also high. Moreover, it is used as insulating glass from the former also as insulating matter. Furthermore, since the coefficient of thermal expansion in 1300 degrees C or less of zircon is almost the same as that of silicon carbide, when it is used as a coating material of thickness 100 micrometers or more required in order to secure insulation

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-215782

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/87	T			
H 0 5 B 3/14	C	7512-3K		

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-39031	(71) 出願人	000219750 東海高熱工業株式会社 東京都新宿区西新宿6丁目14番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)1月31日	(72) 発明者	加古 浩司 愛知県名古屋市南区前浜通7丁目5番1号
		(72) 発明者	奥村 俊雄 愛知県名古屋市港区高木町2丁目46番2号

(54) 【発明の名称】 炭化けい素発熱体の耐食絶縁コーティング方法

(57) 【要約】

【目的】 高耐食性と共に高絶縁性を付加した炭化けい素発熱体のコーティング方法を提供する。

【構成】 炭化けい素発熱体の発熱部および、または端部にジルコン ( $ZrSiO_4$ ) 55~95重量%、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 5~45重量%の組成からなる混合粉末を100~2000 $\mu m$ 塗布し、1100~1350℃で焼付けることにより、ジルコンの耐食絶縁性とアルミナの高温安定性を合せ持つコーティングとなる。また、コーティング実施前の炭化けい素発熱体を酸化雰囲気中で熱処理することにより、コーティングの付着性を向上できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化けい素発熱体の発熱部および、または端部にジルコン ( $ZrSiO_4$ ) 55~95重量%、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 5~45重量%の組成からなる混合粉末を100~2000 $\mu m$ 塗布し、1100~1350℃で焼きつけることを特徴とする炭化けい素発熱体の耐食絶縁コーティング方法。

【請求項2】 上記の混合粉末を塗布するまえに炭化けい素発熱体を酸化雰囲気中で熱処理し、炭化けい素粒子表面に5~50 $\mu m$ の酸化膜を形成することを特徴とする第一項記載の炭化けい素発熱体の耐食絶縁コーティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化けい素発熱体の耐食絶縁コーティング方法に関し、特に金属溶解炉、ガラス溶解炉、セラミック焼成炉に使用する炭化けい素発熱体の耐食絶縁コーティング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭化けい素発熱体は、一般に1000℃以上の高温で広く使用されている。これは、炭化けい素の高温安定性および化学的安定性が優れているためである。特に高温安定性については、炭化けい素表面の酸化膜に起因する。すなわち、 $SiC + CO_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2 \uparrow$ により表面に生成した酸化膜が自己保護膜となりそれ以上の酸化を抑制する。しかし、金属溶解炉、ガラス溶解炉、セラミック焼成炉等に使用する場合、被加熱物から発生する金属蒸気、塩基性物質等と上記表面の保護膜が反応して、炭化けい素発熱体の寿命が極端に短くなってしまう。従来から、炭化けい素発熱体を保護するため、発熱体表面への耐食性コーティングが種々提案されている。例えば、炭化けい素発熱体表面に炭化けい素以外のセラミック粉末、例えば、けい化モリブデン、アルミナ、ジルコニア、ガラス等を塗布する方法、炭化けい素発熱体表面にCVD法にて緻密な炭化けい素膜を形成する方法がある。また、炭化けい素表面の自己保護膜を積極的に利用するため、実際に使用する前に熱処理して自己保護膜の厚さを大きくする方法も知られている。しかし、被加熱物から発生する金属蒸気、塩基性物質等は、炉材と反応して、炉材の電気絶縁性が低下し、漏電による炭化けい素発熱体の折損事故を起こす。最悪の場合、炭化けい素発熱体ばかりでなく、電源設備の焼損事故に至る。従って、金属溶解炉、ガラス溶解炉、セラミック焼成炉等に使用する炭化けい素発熱体の耐食性コーティングには、金属蒸気、塩基性物質等に対する耐食性と共に絶縁性が要求される。しかし、上記の従来技術では、耐食性が不十分なばかりでなく、絶縁性が考慮されていなかった。ここで絶縁性は、絶縁性=コーティング物質の比抵抗×膜厚で表される。特に、膜厚は、最低でも100 $\mu m$ 以上必要である。例えば、CVDによ

る炭化けい素、けい化モリブデン、ガラス、熱処理による自己保護膜は、比抵抗が低く、絶縁性はほとんどない。また、アルミナ、ジルコニアは本来、絶縁性物質だが、炭化けい素との熱膨張率が大きく異なるため、絶縁性を十分確保するために必要な100 $\mu m$ 以上のコーティング層の膜厚をとれない。従って、絶縁性は高いとはいえなかった。更に、被加熱物から発生する金属蒸気、塩基性物質等に対する耐食性も十分とはいえない。従来各種コーティング材、又は保護膜の耐食性、比抵抗、膜厚及び判定結果を表1に示す。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を解消し、高耐食性と共に高絶縁性を付加した炭化けい素発熱体のコーティング方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明に係わる耐食絶縁コーティング方法は、炭化けい素発熱体の発熱部および、または、端部にジルコン ( $ZrSiO_4$ ) 55~95重量%、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 5~45重量%の組成からなる混合粉末を100~2000 $\mu m$ 塗布し、1100~1350℃で焼きつけることを特徴とする。さらに、上記の混合粉末を塗布する前に炭化けい素発熱体を酸化雰囲気中で熱処理し、炭化けい素粒子表面に5~50 $\mu m$ の酸化膜を形成することが好ましい。

## 【0005】

【作用】本発明を詳細に説明する。ジルコン ( $ZrSiO_4$ ) は、金属との濡れ性が低く、従来から金属の取銅等金属工業に使われてきた非常に優れた材料である。また塩基性物質等に対する耐食性も高い。また、絶縁性物質としても従来から絶縁硝子として使用されている。更にジルコンは1300℃以下での熱膨張率が、炭化けい素とはほぼ同じなので、絶縁性を十分確保するために必要な100 $\mu m$ 以上の膜厚のコーティング材として使用した場合、熱膨張差による剥離は起らない。しかしながら、ジルコンは1300℃以上で異常熱膨張を示し、1500℃以上で分解を始める使いにくい材料でもある。アルミナは、ジルコンよりは劣るが、耐食絶縁性物質として知られている。また1700℃以上まで安定して使用できる材料である。しかし、炭化けい素と熱膨張率が異なるため、絶縁性を十分確保するために必要な100 $\mu m$ 以上の膜厚のコーティングは不可能であった。本発明者らは、この2種の材料について研究した結果、ジルコンの耐食、絶縁、熱膨張を維持し、アルミナの高温安定性を付加するためには、ジルコン ( $ZrSiO_4$ ) 55~95重量%、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 5~45重量%の組成が最適であることを発見し、本発明に至った。すなわち、ジルコン55重量%未満では、炭化けい素との熱膨張差が大きくなり、コーティングできない。また95重量%以上では、高温安定性が悪く、炭化けい素発

熱体のコーティングとして不適である。更に、炭化けい素との付着性を高めるためには、上記の混合粉末を塗布するまえに炭化けい素発熱体を酸化雰囲気中で熱処理し、炭化けい素粒子表面に5～50 $\mu$ mの酸化膜を形成することが好ましい。

## 【0006】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により説明し、その結果を表2に示す。

【0007】【実施例1】平均粒径3 $\mu$ mのジルコン120gと平均粒径1 $\mu$ mのアルミナ80gを秤量し、混合助剤として、メチルセルロース3g、純水80gを添加し、ポットミルにて2時間混合した。混合物をスプレーにて、炭化けい素発熱体の発熱部および端部に200 $\mu$ m塗布した。120℃で十分乾燥した後、1150℃で10分間焼付けた。この炭化けい素発熱体を反射式のアルミ溶解炉およびガラス溶解炉にて使用したところ、寿命は3カ月であったが、コーティングの剥離は起らず、絶縁不良はなかった。

【0008】【実施例2】平均粒径3 $\mu$ mのジルコン180gと平均粒径1 $\mu$ mのアルミナ20gを秤量し、混合助剤として、メチルセルロース3g、純水80gを添加し、ポットミルにて2時間混合した。混合物をスプレーにて、炭化けい素発熱体の発熱部および端部に1000 $\mu$ m塗布した。120℃で十分乾燥した後、1300℃で10分間焼付けた。この炭化けい素発熱体を反射式のアルミ溶解炉およびガラス溶解炉にて使用したところ、寿命は4カ月であったが、一部にコーティングの剥離がみられたが、絶縁不良はなかった。

【0009】【実施例3】炭化けい素発熱体を大気中1\*

\*300℃で1時間熱処理し、表面に10 $\mu$ mの酸化膜を付けた他は、実施例2とまったく同じ方法で、コーティングを行なった。この炭化けい素発熱体を反射式のアルミ溶解炉およびガラス溶解炉にて使用したところ寿命は4カ月であったが、コーティングの剥離は起らず、絶縁不良はなかった。

【0010】【比較例1】平均粒径が3 $\mu$ mのジルコン200gを秤量し、混合助剤として、メチルセルロース3g、純水80gを添加し、ポットミルにて2時間混合した。混合物をスプレーにて、炭化けい素発熱体の発熱部および端部に1500 $\mu$ m塗布した。120℃で十分乾燥した後、1300℃で10分間焼付けた。この炭化けい素発熱体を反射式のアルミ溶解炉およびガラス溶解炉にて使用したところ、寿命は、0.5ヶ月であった。また、使用中に炉の電流計が不安定となり漏電現象が見られた。使用後は、コーティングがほとんど分解していた。

【0011】【比較例2】平均粒径2 $\mu$ mのアルミナ200gを秤量し、混合助剤として、メチルセルロース3g、純水80gを添加し、ポットミルにて2時間混合した。混合物をスプレーにて、炭化けい素発熱体の発熱部および端部に1000 $\mu$ m塗布した。120℃で十分乾燥した後、1300℃で10分間焼付けた。この炭化けい素発熱体を反射式のアルミ溶解炉およびガラス溶解炉にて使用したところ、寿命は1ヶ月であった。また使用中に炉の電流計が不安定となり漏電現象が見られた。使用後は、コーティングがほとんど剥離していた。

## 【0012】

【表1】

	耐食性	比抵抗	膜厚	判定
CVD-SiC	△	×	△	×
アルミナ	○	△	×	△
ジルコニア	○	△	×	△
炭化ケイ素	△	×	○	×
ガラス	×	×	○	×
自己保護膜	×	×	△	×

(○は良、△は可、×は不可)

【0013】

※ ※【表2】

	粉末組成(重量%)		寿 命	コーティング剥離	漏 電
	ジルコン	アルミナ			
実施例 1	60	40	3ヵ月	なし	なし
実施例 2	80	10	4ヵ月	一部剥離あり	なし
実施例 3	80	10	4ヵ月	なし	なし
比較例 1	100	0	0.5ヵ月	ほとんど分解	あり
比較例 2	100	0	1ヵ月	ほとんど剥離	あり

【0014】

【発明の効果】上記の説明のとおり、本発明は、高耐食 20 溶解炉、セラミック焼成炉に使用する炭化けい素発熱体性と共に高絶縁性を付加した炭化けい素発熱体のコーテ\* の保護膜として、最適である。

\* イング方法を安価に提供でき、特に金属溶解炉、ガラス

enough, the exfoliation by the differential thermal expansion does not take place. However, zircon is also the ingredient which shows abnormality thermal expansion above 1300 degrees C, and begins decomposition above 1500 degrees C and which is hard to use. The alumina is known as anticorrosion insulation matter, although it is inferior to zircon. Moreover, it is the ingredient which can be stabilized and used to 1700 degrees C or more. However, since silicon carbide differed from coefficient of thermal expansion, coating of thickness 100 micrometers or more required in order to secure insulation enough was impossible. As a result of inquiring about two sorts of these ingredients, in order to maintain the anticorrosion of zircon, an insulation, and thermal expansion and to add the high temperature oxidation stability of an alumina, this invention persons discovered that the presentation of 55 - 95 % of the weight ( $ZrSiO_4$ ) of zircon and 5 - 45 % of the weight of aluminas (aluminum  $2O_3$ ) was the optimal, and resulted in this invention. That is, a differential thermal expansion with silicon carbide becomes large, and cannot coat with less than 55 % of the weight of zircon. Moreover, at 95 % of the weight or more, high temperature oxidation stability is bad and unsuitable as coating of a silicon carbide heating element. Furthermore, in order to raise adhesion with silicon carbide, it is desirable to heat-treat a silicon carbide heating element in an oxidizing atmosphere, before applying the above-mentioned mixed powder, and to form a 5-50-micrometer oxide film in a silicon carbide particle front face.

[0006]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention, and the result is shown in Table 2.

[0007] Weighing capacity of zircon of 3 micrometers of [example 1] mean diameters 120g and the alumina of 1 micrometer of mean diameters 80g was carried out, methyl cellulose 3g and 80g of pure water were added as a mixed assistant, and it mixed with the pot mill for 2 hours. 200 micrometers of mixture were applied to the exoergic section and the edge of a silicon carbide heating element by the spray. After drying enough at 120 degrees C, it was able to be burned for 10 minutes at 1150 degrees C. Although the life was three months when this silicon carbide heating element was used with the aluminum fusion furnace and glass fusion furnace of a reflective type, exfoliation of coating did not take place but there was no poor insulation.

[0008] Weighing capacity of zircon of 3 micrometers of [example 2] mean diameters 180g and the alumina of 1 micrometer of mean diameters 20g was carried out, methyl cellulose 3g and 80g of pure water were added as a mixed assistant, and it mixed with the pot mill for 2 hours. 1000 micrometers of mixture were applied to the exoergic section and the edge of a silicon carbide heating element by the spray. After drying enough at 120 degrees C, it was able to be burned for 10 minutes at 1300 degrees C. When this silicon carbide heating element was used with the aluminum fusion furnace and glass fusion furnace of a reflective type, the life was four months, but although exfoliation of coating was seen by the part, there was no poor insulation.

[0009] Heat-treated the [example 3] silicon carbide heating element at 1300 degrees C among atmospheric air for 1 hour, and the 10-micrometer oxide film was attached to the front face, and also it is the completely same approach as an example 2, and coating was performed. Although the life was four months when this silicon carbide heating element was used with the aluminum fusion furnace and glass fusion furnace of a reflective type, exfoliation of coating did not take place but there was no poor insulation.

[0010] The [example 1 of comparison] mean diameter carried out weighing capacity of the zircon 200g which is 3 micrometers, added methyl cellulose 3g and 80g of pure water as a mixed assistant, and was mixed with the pot mill for 2 hours. 1500 micrometers of mixture were applied to the exoergic section and the edge of a silicon carbide heating element by the spray. After drying enough at 120 degrees C, it was able to be burned for 10 minutes at 1300 degrees C. The life was 0.5 months when this silicon carbide heating element was used with the aluminum fusion furnace and glass fusion furnace of a reflective type. Moreover, the ammeter of a furnace became unstable during use and the short circuit phenomenon was seen. Coating had almost decomposed after use.

[0011] Weighing capacity of the alumina of 2 micrometers of [example 2 of comparison] mean diameters 200g was carried out, methyl cellulose 3g and 80g of pure water were added as a mixed assistant, and it mixed with the pot mill for 2 hours. 1000 micrometers of mixture were applied to the exoergic section and the edge of a silicon carbide heating element by the spray. After drying enough at 120 degrees C, it was able to be burned for 10 minutes at 1300 degrees C. The life was one month when this silicon carbide heating element was used with the aluminum fusion furnace and glass fusion furnace of a reflective type. Moreover, the ammeter of a furnace became unstable during use and the short circuit phenomenon was seen. As for after use, coating had almost exfoliated.

[0012]

[Table 1]

	耐食性	比抵抗	膜厚	判定
CVD-SiC	△	×	△	×
アルミナ	○	△	×	△
ジルコニア	○	△	×	△
酸化モリブデン	△	×	○	×
ガラス	×	×	○	×
自己保護膜	×	×	△	×

(○は良、△は可、×は不可)

[0013]

[Table 2]

	粉末組成 (重量%)		寿 命	コーティング剥離	漏 電
	ジルコン	アルミナ			
実施例 1	60	40	3ヵ月	なし	なし
実施例 2	90	10	4ヵ月	一部剥離あり	なし
実施例 3	80	10	4ヵ月	なし	なし
比較例 1	100	0	0.5ヵ月	ほとんど分解	あり
比較例 2	100	0	1ヵ月	ほとんど剥離	あり

[0014]

[Effect of the Invention] This invention is the optimal as a protective coat of the silicon carbide heating element which can offer cheaply the coating approach of the silicon carbide heating element which added high insulation with high corrosion resistance, and is especially used for a metal fusion furnace, a glass fusion furnace, and a ceramic firing furnace as the above-mentioned explanation.

[Translation done.]